

特 許 公 報

昭52—14277

⑤ Int.Cl².
C 08 G 59/68//
G 03 F 7/02

識別記号 ⑤日本分類
26(5)K 21
116 A 415

庁内整理番号 ④公告 昭和52年(1977) 4 月 20日
6714-45
7265-27

発明の数 1

(全 9 頁)

1

2

④硬化可能な組成物

①特 願 昭50-52110

②出 願 昭50(1975)5月1日

公 開 昭50-151996

③昭50(1975)12月6日

優先権主張 ③1974年5月2日③アメリカ
国④466375⑦発 明 者 ジェームス・ヴインセント・クリ
ペロアメリカ合衆国ニューヨーク州エ
ルノラ・カールトン・ロード・ア
ール・デイ1⑦出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カン
パニーアメリカ合衆国12305ニュー
ヨーク州スケネクタディ・リバー
ロード1

⑦代 理 人 弁理士 生沼徳二

⑤特許請求の範囲

1 (A)重合によつて一層高分子量の状態に転化し
得るエポキシ樹脂および(B)放射エネルギー暴露さ
れるとルイス酸触媒を遊離することによつて前記
エポキシ樹脂の硬化を引起し得る有効量の放射線
感受性芳香族ハロニウム塩の両成分から成る硬化
可能な組成物。

発明の詳細な説明

本発明は放射エネルギーへの暴露によつて硬化
させ得るエポキシ樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂は高性能材料を要求する各種の用
途において広く使用されてきた。かかるエポキシ
樹脂の硬化は、一般に、活性アミン含有化合物ま
たはカルボン酸無水物を樹脂中へ混入するという
二重包装方式に基づいて達成できる。しかるに、
かかる方式は成分の完全な混合物を必要とする上、
硬化時間が数時間にもわたり得る。

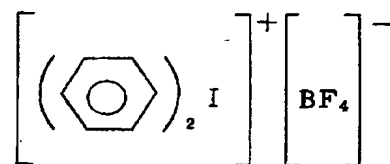
他方、単一包装方式によつてエポキシ樹脂を硬
化させるために使用し得る別の触媒は、ルイス酸
をアミン錯体(たとえば三フッ化ホウ素-モノエ
チルアミン)の形で使用することに基づいている。

5 加熱によつてルイス酸が遊離されると1~8時間
以内に硬化が起るが、そのためには160℃以上
の温度が要求されることもある。その結果、かか
る単一包装型のエポキシ樹脂組成物は精巧な電子
部品のごとく熱に敏感な装置を被覆するためには
10 使用できない。また、沸点の低いエポキシ単量体
も硬化時に蒸発による損失があるから使用できな
い。

ところで、シュレンガー(Schlesinger)の米
国特許第3703296号によつて示されること
15 く、ある種の感光性芳香族ジアゾニウム塩を使用
してもエポキシ樹脂を硬化させることができる。
光分解を受けた場合、かかる芳香族ジアゾニウム
塩はルイス酸触媒をその場で遊離し得るから、エ
ポキシ樹脂の迅速な重合が開始することになる。

20 このような単一包装型のエポキシ樹脂混合物は
迅速に硬化する組成物を与え得るとは言え、混合
物の貯蔵に際しての暗黒中における硬化を最少に
するため安定剤を使用しなければならない。しか
るに、かかる対策を講じたにせよ、光が当たらず
でも混合物のゲル化は起り得る。その上、紫外線
硬化の際には窒素が放出されるため、被膜の欠陥
も生じ得る。更に、一般的に言えば、ジアゾニウ
ム塩は熱的に不安定であつて無制御分解を起す可
能性があるから、かかる物質の使用は危険でもあ
る。

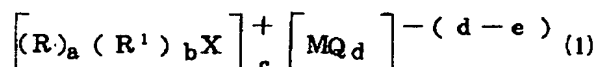
さて本発明は、式



3

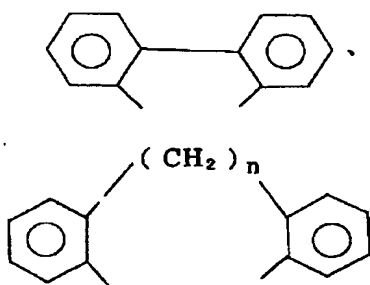
で表わされる化合物のごとき放射線感受性の芳香族ハロニウム塩をエポキシ樹脂中に混入すれば、放射線によつて硬化可能な単一包装型の組成物が得られるという発見に基づいている。こうして得られた組成物は、環境温度下における貯蔵中の硬化を最少にするための安定剤を必要としないばかりでなく、ジアゾニウム塩を用いた組成物に見られる上記のごとき欠点を全て解決するものである。

本発明の硬化可能な組成物を製造するために使用し得る放射線感受性の芳香族ハロニウム塩の中には、式



で表わされる化合物が包含される。式中、Rは1価の芳香族有機基、R¹は2価の芳香族有機基、Xはハロゲン原子たとえばI、Br、Clなど、Mは金属または半金属、そしてQはハロゲン原子たとえばCl、F、Br、Iなどである。また、aは0または2の整数かつbは0または1の整数であつて、和(a+b)は2またはXの原子価に等しく、cはd-eに等しく、eはMの原子価に等しい2~7の整数であり、そしてdはeよりも大きい8までの整数である。

Rによつて表わされる基は6~20個の炭素原子を有する互いに同一ないし相異なる芳香族炭素環式または複素環式基であつて、それらはC_(1~8)アルコキシル基、C_(1~8)アルキル基、ニトロ基、塩素原子などから選ばれた1価の基1~4個で置換されていてもよい。更に詳しく言えば、Rはフェニル基、クロルフエニル基、ニトロフェニル基、メトキシフェニル基、ピリジル基などである。R¹によつて表わされる基は

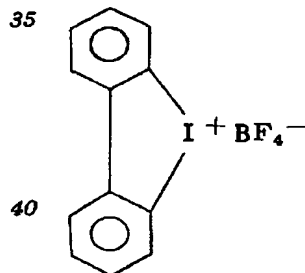
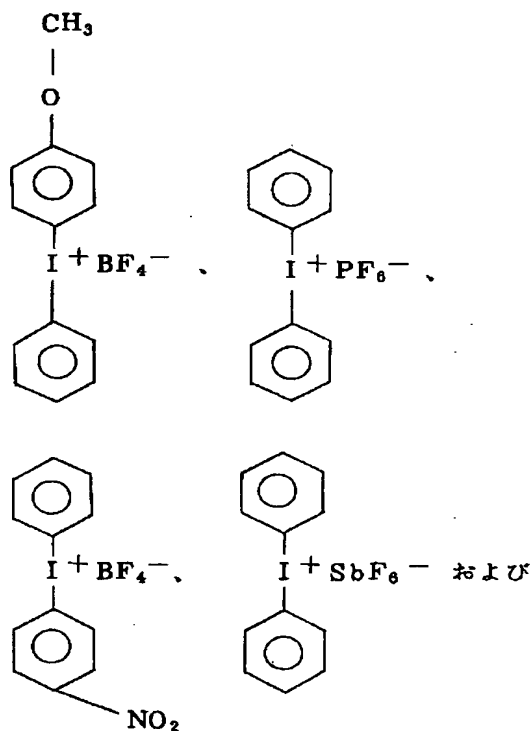


などのごとき2価の基である。Mによつて表わさ

4

れる金属または半金属は、遷移金属たとえばSb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、V、Cr、Mn、Cs、希土類元素すなわちランタニド(たとえばCd、Pr、Ndなど)およびアクチニド(たとえばTh、Pa、U、Npなど)並びに半金属たとえばB、P、Asなどである。
〔MQ_d〕^{-(d-e)}によつて表わされる錯陰イオンはたとえばBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、SnCl₆⁻、SbCl₆⁻、BiCl₅⁻などである。

式(1)によつて包括されるハロニウム塩としては、たとえば、



が挙げられる。

なお、式(1)のハロニウム塩は公知のものであつ

5

て、オー・エー・プチチュナ、エム・イー・プデスヴァ等(O. A. Ptitsyna, M. E. Pudcva, et al.)の論文(Dokl. Acad. Nauk. SSSR, 163, 383, 1965; Dokl. Chem., 163, 671, 1965)およびエフ・マーシャル・ベリンガー、エム・ドレクスラー、イー・エム・ギンドラー等(F. Marshall Beringer, M. Drexler, E. M. Gindler, et al)の論文(J. Am. Chem. Soc., 75, 2705, 1953)中に記載された手順によつて製造することができる。

さて本発明に従えば、(A)重合によつて一層高分子量の状態に転化し得るエポキシ樹脂すなわちエポキシ単量体、エポキシ初期重合体、オキシラン含有有機重合体またはそれらの混合物および(B)放射エネルギーに暴露されるとルイス酸触媒を遊離することによつて前記エポキシ樹脂の硬化を引起し得る有効量の放射線感受性芳香族ハロニウム塩の両成分から成る硬化可能な組成物が提供される。

本発明の硬化可能な組成物の記載に際して使用される「エポキシ樹脂」という術語は、1個ないし数個のエポキシ官能基を含有する任意のエポキシ単量体、二量体などの低重合体、または高重合体を包括するものである。たとえば、ビスフェノールA(4,4'-イソプロピリデンジフェノール)とエピクロロヒドリンとの反応または低分子量のフェノールホルムアルデヒド樹脂(ノボラック樹脂)とエピクロロヒドリンとの反応によつて得られるエポキシ樹脂を単独で使用したり、あるいは反応性希釈剤としてのエポキシ基含有化合物と共に使用したりすることができる。また、フェニルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモノンジオキシド、1,2-シクロヘキセンジオキシド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、スチレンジオキシド、アリルグリシジルエーテルなどのとき希釈剤を粘度調整剤として添加することもできる。

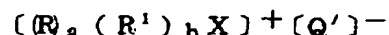
更に、かかるエポキシ樹脂の範囲はエポキシ末端基またはエポキシ側基を含有する重合体をも包含するように拡張することができる。その事例は共重合成分の1つとしてアクリル酸グリシジルまたはメタクリル酸グリシジルを含有するビニル共重合体である。上記の触媒によつて硬化を起し得るその他のエポキシ基含有重合体としては、エポ

6

キシ-シロキサン樹脂、エポキシ-ポリウレタンおよびエポキシ-ポリエステルが挙げられる。かかる重合体はエポキシ官能基を連鎖の末端に有するのが通例である。なお、エポキシ-シロキサン樹脂およびその製造方法はイー・ピー・ブリュッデマンおよびジー・フアンガー(E. P. Plueddemann & G. Fanger)の論文(J. Am. Chem. Soc., 81, 632~635, 1959)中に詳しく記載されている。また、文献中に示されている通り、各種の標準的な方法によつてエポキシ樹脂を変性させることもできる。そのためには、たとえば米国特許第2935488、3235620、3369055、3379653、3398211、3403199、3563850、3567797および3677995号明細書中に記載のごとく、エポキシ樹脂をアミン、カルボン酸、チオール、フェノール、アルコールなどと反応させればよい。本発明の実施に際して使用し得るエポキシ樹脂の上記以外の事例に関しては、エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)第6巻(インターサイエンス・パブリッシャーズ社、ニューヨーク、1967年)の209~271頁を参照されたい。

本発明の硬化可能な組成物を製造するためには、エポキシ樹脂(以後はエポキシ単量体、エポキシ初期重合体、オキシラン含有有機重合体またはそれらの混合物を意味するものとする)を有効量のハロニウム塩と混合すればよい。こうして得られた硬化可能な組成物は25℃で1~100000センチポイズの粘度を有するワニス状を成し得るが、かかる組成物を常用の手段によつて各種の基体に塗布すれば、1秒以下ないし10分以上の時間で不粘着状態に硬化させることができる。また、エポキシ樹脂が固体である場合、本発明の硬化可能な組成物は自由流動性の粉末でもあり得る。

エポキシ樹脂に対するハロニウム塩の混和性に応じ、ハロニウム塩をニトロメタンやアセトニトリルなどの有機溶剤中に溶解または分散させてから混入してもよい。エポキシ樹脂が固体である場合、混入は乾式混練りまたは熔融混合によつて達成できる。なお、式



7

で表わされるハロニウム塩および式



で表わされるルイス酸塩を別個または同時に混入することによつてハロニウム塩をその場で調製することも有効であると判明した。上記式中、R、R¹、X、aおよびbは前記に定義された通り、そしてQ'はCl⁻、Br⁻、F⁻、I⁻、HSO₄⁻、CH₃SO₄⁻、NO₃⁻などのとき陰イオンである。また、[MQ]は前記に定義された通り、そしてM'はNa⁺、K⁺、Li⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺、Fe⁺⁺、Ni⁺⁺、Co⁺⁺、Zn⁺⁺などのとき金属陽イオンあるいはアンモニウム基、ピリジニウム基などのとき有機陽イオンである。M' [MQ]の実例としては、NaBF₄、KAsF₆、NaSbF₆およびKPF₆が挙げられる。

経験によれば、活性化を受ける以前のハロニウム塩が実質的に不活性である限り、エポキシ樹脂に対するハロニウム塩の割合は広範囲に変わり得ることが判明した。たとえば、硬化可能な組成物の全重量を基礎として0.1~15(重量)%のハロニウム塩を使用した場合、有効な結果が達成される。とは言え、エポキシ樹脂の性質、放射線の強度、所望の硬化時間などの因子に応じ、それ以上またはそれ以下の量を使用することもできる。

本発明の硬化可能な組成物は、エポキシ樹脂100部当り100部までの量ならば、無機充填剤、染料、顔料、増量剤、粘度調整剤、加工助剤、紫外線遮断剤などのとき不活性成分をも含有し得る。また、本発明の硬化可能な組成物は金属、ゴム、プラスチック、成形品やフィルム、紙、木材、ガラス布、コンクリート、セラミックなどのとき基体に塗布することができる。

本発明の硬化可能な組成物が使用できる用途としては、たとえば、保護用、装飾用および絶縁用塗料、注封材料、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、電線絶縁物、織物被覆、印刷用版面などが挙げられる。

本発明の硬化可能な組成物の硬化を達成するためには、ハロニウム塩を活性化してルイス酸触媒を遊離させればよい。ハロニウム塩の活性化は組成物を150~250℃の範囲内の温度に加熱することによつて達成できる。とは言え、組成物を電子ビームや紫外線のごとき放射エネルギーに暴

8

露することによつて硬化を達成する方が好ましい。電子ビームによる硬化は約100~1000KVの加速電圧の下で実施できる。しかしながら、

1849~4000Åの波長および少なくとも5000~80000μW/cm²の強度を有する紫外線の照射によつて組成物を硬化させる方が好ましい。かかる紫外線を発生させるために使用される光源は、1~50個の紫外線ランプすなわちキセノン放電灯、金属ハロゲン化物放電灯、金属アーク灯(たとえば数mm Hgから約10気圧までの動作圧力を有する低圧、中圧および高圧水銀アーク灯)などから成り得る。かかるランプは約1849~4000Å好ましくは2400~4000Åの波長の光を透過し得る管球を有していなければならないが、その管球は石英たとえばスペクトロシル(Spectrocil)、パイレックス(Pyrex)などから成り得る。紫外線を得るために使用し得る典型的なランプとしては、たとえば、GEH3T7ランプやハノヴィア(Hanovia)450Wランプのごとき中圧水銀アーク灯が挙げられる。また、各種ランプの併用によつて硬化を実施してもよく、それらのランプの一部ないし全部を不活性雰囲気中で動作させることも可能である。紫外線ランプを使用した場合、基体上の放射線束が少なくとも0.01ワット/平方インチであれば、エポキシ樹脂を1~20秒以内に硬化させることができる。その結果、たとえば、100~600フィート/分の速度で巻取られるエポキシ被覆帯鋼の硬化を連続的に実施することも可能である。かかる帯鋼を所定の幅に切断すれば、変圧器用の成層鉄心などとして使用できる。更にまた、熱と光との併用によつて組成物を硬化させてもよい。かかる併用は全硬化時間を短縮するのに役立つ。

当業者が本発明を一層良く実施し得るよう、以下に実施例が示される。これらの実施例は本発明の実施を例証するためのものであつて、本発明の範囲を制限するものではない。なお、実施例中においては重量部が使用される。

実施例 1

無水酢酸100mlおよびベンゼン90mlの中にヨウ化カリウム100gを懸濁させた懸濁液に無水酢酸約100mlと濃硫酸70mlとの冷却溶液が添加された。添加中、混合物は攪拌されかつ5℃

以下に維持された。添加の完了後、かかる反応混合物は室温に戻され、それから48時間にわたって攪拌された。次いで、400mlの蒸留水が添加された。反応混合物の水相をジエチルエーテルおよび石油エーテルで3回にわたって抽出することにより、未反応の有機物質が除去された。その後、反応混合物の水相に塩化アンモニウムを添加したところ、淡黄色の結晶性生成物が生成した。このようにして、180~185℃の融点を有する塩化ジフェニルヨードニウムが48%の収率で得られた。なお、純粋な塩は228~229℃の融点を有していた。

調製したばかりの湿った Ag_2O 20g、水10mlおよび塩化ジフェニルヨードニウム31.6gの混合物がスラリー状に磨砕された。かかる湿性混合物を戸過しかつ水洗したところ、360mlの戸液が得られた。次いで、その大部分が凍結してしまふまで戸液が冷却された。そこへ-15℃に冷却された25mlの45~50% HBF_4 がゆつくりと添加された。かかる冷溶液が攪拌され、そして室温に戻された。分離した白色の結晶性固体が戸別回収された。かかる固体を60℃で一晩にわたり真空乾燥したところ、136℃の融点を有するテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムが60%の収率で得られた。

テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム0.05部を少量のアセトニトリルに溶解し、それからこうして得られた溶液を5部の4-ビニルシクロヘキセンジオキシド中に混入することにより、硬化可能な組成物が調製された。

こうして得られた硬化可能な組成物の粘度は、最初、25℃で約6センチポイズであることが判明した。その値は通常の室内照明下で数ヶ月にわたり放置した後にも実質的に変化しなかつた。

かかる硬化可能な組成物の一部が帯鋼上に厚さ0.1ミルの被膜として塗布された。処理後の帯鋼表面を2インチ離れたGEH3T7ランプからの紫外線に15秒間だけ暴露したところ、透明な不粘着性被膜が形成された。かかる被膜には気泡やその他の欠陥が全く見られなかつた。

次に、1970年版ASTM規格年鑑第17分冊(11月)の322頁に示されたIFT試験すなわちASTM D971-50「水に対する油の界面張力」に従って被膜の加水分解安定性を測

定するため、上記のごとくにして処理された帯鋼が10℃炭化水素油中に120℃で48時間にわたり浸漬された。最初、油の界面張力示度は約39.0ダイン/cmであつた。試験後、油は38ダイン/cmの界面張力を示した。なお、かかる試験に合格するためには少なくとも30ダイン/cmの示度が要求される。

実施例 2

実施例1の場合と同じ手順に従い、塩化ジフェニルヨードニウムを用いて芳香族ハロニウム塩が調製された。ただしこの場合には、テトラフルオロホウ酸の代りに25mlの60%ヘキサフルオロリン酸が使用された。その結果、139~141℃の融点を有するヘキサフルオロリン酸ジフェニルヨードニウムが74%の収率で得られた。

実施例1の場合と同じ手順に従って硬化可能な組成物が調製された。通常の大気条件下で長期間にわたり放置した際の粘度変化に耐え得るという点では同等の結果が得られた。また、IFT値も満足すべきものであつた。

実施例 3

4-ビニルシクロヘキセンジオキシドとノボラックエポキシ樹脂との40:60溶液を用意し、そして少量のニトロメタンに溶解された2(重量) %のテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムを添加することにより、硬化可能な組成物が調製された。

かかる硬化可能な組成物がガラス板上に塗布された。次いで、マスクの使用によつて処理済みのガラス板が被覆された。1.5分間にわたってGEH3T7ランプで照射した後、ガラス板をイソプロパノールで洗浄したところ、照射を受けなかつた部分の組成物が完全に除去されてマスクの陰画像が形成された。基体として鋼板を使用しながら同じ操作を繰返せば、印刷用版面の製作によつて有用な製品が得られる。

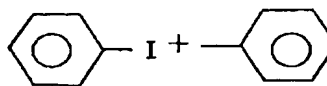
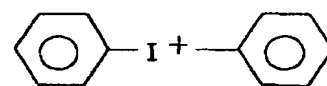
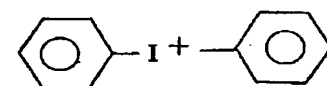
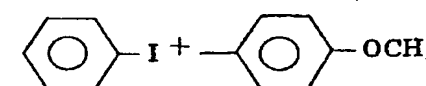
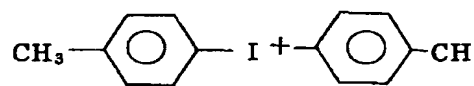
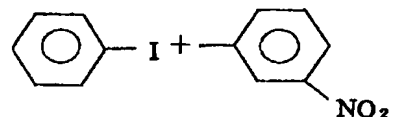
実施例 4

4-ビニルシクロヘキセンジオキシドおよび約3(重量)%のハロニウム塩を使用しながら、実施例1の場合と同じ手順に従って各種の硬化可能な組成物が調製された。かかる硬化可能な組成物をガラス板上に塗布し、それから4インチ離れたGEH3T7ランプの下で硬化させたところ、各種の硬化時間が見られた。下記の表には、使用さ

11

12

されたハロニウム塩、その融点および硬化時間が示されている。

	ハ ロ ニ ウ ム 塩		融 点 (℃)	硬化時間* (分)
	陽 イ オ ン	陰イオン		
I		BF_4^-	136	0.5
II		PF_6^-	138~141	0.5
III		SbF_6^-	57~58 (不純)	0.5
IV		BF_4^-	96~100	1
V		BF_4^-	95~100	0.5
VI		BF_4^-	133~135	1

(*) 3%のハロニウム塩を含有する厚さ2ミルの被膜が4インチ離れたGET3T7ランプの下で硬化するのに要した時間。

実施例 5

リモンジオキシド10gに塩化ジフェニルヨードニウム0.32gおよびヘキサフルオロヒ素酸ナトリウム0.21gが添加された。かかる混合物を50℃で20分間にわたり加熱することによって複分解が達成された。塩を沈殿させた後、透明な上層液が吸引された。こうして感光性を与えられたエポキシ化合物が帯鋼上に厚さ2ミルの被膜として塗布され、それから前回と同様にして紫外線に暴露された。30秒で硬化が起つた。その結果、帯鋼に対して良好な付着力を有する強靱な被

膜が得られた。

実施例 6

テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム3部が微粉状に磨砕され、それからライヒホルド(Reichhold)社製のエポトーフ(Epotuf)37-384粉末塗装用樹脂97部と共に30分間にわたって混転された。次いで、かかる粉末混合物をGEMA177型スプレーガンの使用により3インチ×5インチの鋼板試料上に静電吹付けしたところ、厚さ2ミルの被膜が形成された。その後、試料を短時間だけ150℃に加熱すること

13

によつて粉末が融合させられ、それからまだ熱い内に3インチ離れたGEH3T7ランプで照射された。その結果、30秒で硬化試料が得られた。

実施例 7

テトラフルオロホウ酸ジ- α -トリルヨードニウム3部が3・4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸(3・4-エポキシシクロヘキシル)メチル97部に添加された。かかるエポキシ樹脂が1インチのガラス織物テープに含浸させられた。

かかるテープを直径4インチのドラム上に2回巻き付けた後、4インチ離れたGEH3T7ランプの下で2分間にわたりドラムを回転させたところ、テープは硬化して剛性のガラスバンドとなった。こうして得られたバンドは電動機や発電機における結束バンドとして使用できる。

また、上記のエポキシ樹脂がガラス布に含浸させられた。6インチ×6インチのガラス布2枚が互いに重ね合わされ、そして各面1分間ずつ硬化させられた。こうして得られた剛性の複合物は回路板として有用である。

更にまた、上記のエポキシ樹脂がガラス粗糸に含浸させられた。処理済みのガラス粗糸が直径3インチのドラム上に約5ミルの厚さで巻き付けられた。次いで、かかるドラムが3インチ離れたGEH3T7ランプの下で5分間にわたり回転させられた。なお、ランプの強度を測定したところ、約200ワット/平方インチであつた。その後、巻線をドラムから分離したところ、それは剛性であつて完全に硬化していた。かかる硬化巻線の典型的な用途としては導線用の巻枠が挙げられる。

実施例 8

グリシジルアリルエーテル14.5g(0.25モル)、ト-ブチルカテコール10mgおよび塩化白金酸のオクチルアルコール溶液3滴から成る混合物が調製された。かかる反応混合物が水浴中で50℃に加熱され、それから0.89(重量)%のSi-H基を含有するジメチルポリシロキサン樹脂13.0gが滴下漏斗を通して滴下された。直ちに発熱反応が起つて温度が6.5℃に上昇した。反応はこの温度において円滑に進行し、そして透明な樹脂が得られた。

少量の塩化メチレンに溶解されたテトラフルオロホウ酸4-メトキシジフェニルヨードニウム3部が上記のシリコーン-エポキシ樹脂97部に添

14

加された。こうして感光性を与えられた樹脂が鋼板上に厚さ2ミルの被膜として塗布され、そして6インチ離れたGET3T7ランプからの紫外線に暴露された。被膜は10~15秒以内に不粘着性となつた。チキソトロピーを示す混合物を得るため、少量のシリカが上記の感光性樹脂に添加され、それから同様に硬化させられた。

その結果、強靱なゴム状の被膜が得られた。

実施例 9

テトラフルオロホウ酸4-メトキシジフェニルヨードニウム3部を4-ビニルシクロヘキセンジオキシド20部に溶解した溶液が、8500の分子量および5(重量)%のアクリル酸グリシジル含量を有するメタクリル酸グリシジルーメタクリル酸メチル共重合体80部に添加された。かかる混合物がガラス瓶内に充填され、それからボールミル上で一晩にわたつて転がされた。こうして得られた粘稠な溶液がガラス板上に厚さ2ミルの被膜としてナイフ塗布された。かかるガラス板を6インチ離れたGEH3T7ランプで照射したところ、10秒で透明な硬い被膜が形成された。この被膜は高度に架橋しているため、通常の溶剤には全く不溶であつた。

実施例 10

ヘキサフルオロヒ素酸ジフェニルヨードニウム3部が塩化メチレン6.7部に溶解され、次いでかかる溶液がアクリル酸グリシジル97部に添加された。こうして得られた高流動性の混合物3部がアルミニウムカップ内に充填され、それから水フィルターを介してGEH3T7ランプからの紫外線に暴露された。硬化時間は15秒であつた。硬化後の分析によれば、重合体への転化率は95%以上であつた。その結果、光沢のある硬質樹脂が得られた。

実施例 11

4-ビニルシクロヘキセンジオキシドと3・4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸(3・4-エポキシシクロヘキシル)メチルとの等量混合物が調製された。かかる混合物にテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウム4部が添加された。こうして感光性を与えられた樹脂の一部が、引落しナイフの使用により、レキサン(Lexan)ポリカーボネート薄板上に厚さ0.5ミルの被膜として塗布された。かかる被膜を実施例3の場合と同様

15

にして20秒間にわたり硬化させたところ、透明な硬質被膜が形成された。この被膜は基体に対して耐擦傷性および耐溶剤性を付与するのに役立った。

実施例 12

ビスフェノールAジグリシジルエーテル50部と3・4-エポキシクロヘキサカルボン酸(3・4-エポキシクロヘキシル)メチル50部との混合物が均質になるまで攪拌され、少量の塩化メチレンに溶解されたヘキサフルオロアンチモル酸ジフェニルヨードニウム3部が添加され、次いでかかる溶液が十分に混合した。こうして感光性を与えられた樹脂の一部が0.2ミルの延伸棒の使用によつて鋼板上に塗布された。かかる鋼板が6インチ離れたGEH3T7ランプで10秒間にわたり照射された。完全に硬化した光沢のある硬質被膜は鋼板に対して優れた付着力を有していて、アセトンでこすつても取れなかつた。

実施例 13

4-ビニルシクロヘキセンジオキシド50部、172~178のエポキシ当量を有するノボラック-エポキシ樹脂40部およびn-デシルグリシジルエーテル10部が十分に混合された。かかる混合物100部にヘキサフルオロリン酸ジフェニルヨードニウム1部が添加され、それから触媒が溶解するまで攪拌された。この混合物を3インチ×6インチのパネル上に塗布し、それから3インチ離れた450W中圧水銀アーク灯で照射したところ、光沢のある乾燥被膜が3秒で得られた。かかる被膜は4時間にわたる沸騰水の攻撃に耐え、またアセトンでこすつても取れなかつた。

実施例 14

リモネンジオキシド40部と210~240のエポキシ当量を有する固体の多官能芳香族グリシジルエーテル10部との混合物にテトラフルオロホウ酸ジ-p-トリルヨードニウム1部が添加された。かかる混合物を50℃で1時間にわたり攪拌したところ、均質な溶液が得られた。この溶液を0.5ミルの延伸棒の使用によつてガラス板上に塗布し、それから3インチ離れたGEH3T7ランプ(強度200ワット/平方インチ)で5秒間だけ照射したところ、付着力のある硬質被膜が形成された。

実施例 15

16

4-ビニルシクロヘキセンジオキシド2部に溶解されたテトラフルオロホウ酸p-メトキシジフェニルヨードニウム0.2部がエポキシ化ブタジエン樹脂10部に添加された。混合後、かかる混合物が厚さ1/16インチのガラス板上に厚さ1ミルの被膜として塗布された。このガラス板上にもう1枚のガラス板を重ね合わせた後、かかる集合体が3インチ離れたGEH3T7ランプ(強度200ワット/平方インチ)に暴露された。暴露時間は全部で1分であつた。その結果、ガラス板は永久的に接着された。こうして得られたガラス積層板は自動車用の破砕防止型風防ガラスとして使用できる。

実施例 16

172~178のエポキシ当量を有する67(重量)%のノボラック-エポキシ樹脂、33(重量)%の4-ビニルシクロヘキセンジオキシド、0.5(重量)%の表面活性剤および1(重量)%のヘキサフルオロヒ素酸ジフェニルヨードニウムから成る混合物が調製された。かかる混合物が3インチ×6インチの鋼板上に厚さ0.1ミルの被膜として塗布された。処理済みの鋼板が4インチ離れたGEH3T7ランプで20秒間にわたり照射された。こうして得られたパネルの一部が室温下で5時間にわたつて塩化メチレン中に浸漬された一方、別の一部が4時間にわたつてアセトン中に浸漬された。いずれの場合にも、これらの溶剤によつて被膜が攻撃を受けた形跡は見られなかつた。かかるパネルを160℃で1時間にわたつて焼付けした後、5% KOH 沸騰溶液中で30分間にわたる試験および沸騰蒸留水中で4時間にわたる試験が別個に行なわれた。これらの試験後にも被膜は無傷であつて、劣化の徴候は見られなかつた。

以上の実施例は本発明の範囲内に包含される極めて多数の硬化可能な組成物およびそれらの用途中のほんの一部に限られているけれど、本発明が遙かに広範囲の硬化可能な組成物およびそれらの用途を包含するものであることは了解されるはずである。当業者にとつてはまた、重合体主鎖の一部あるいは側鎖としてハロニウム官能基を有するハロニウム重合体が本発明の硬化可能な組成物中において使用し得ることも自明であろう。

次に、本発明の実施態様を列举すれば下記の通

17

りである。

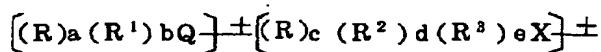
1. 前記芳香族ハロニウム塩がジフェニルヨードニウム塩である、前記特許請求の範囲記載の組成物。
2. 前記ジフェニルヨードニウム塩の錯陰イオンがテトラフルオロホウ酸イオンである、前記第1項記載の組成物。
3. 前記ジフェニルヨードニウム塩がヘキサフルオロリン酸ジフェニルヨードニウムである、前記第1項記載の組成物。
4. 前記ジフェニルヨードニウム塩の錯陰イオンがヘキサフルオロアンチモン酸イオンである、前記第1項記載の組成物。
5. 前記ジフェニルヨードニウム塩の錯陰イオンがヘキサフルオロヒ素酸イオンである、前記第1項記載の組成物。
6. 前記芳香族ハロニウム塩がその場で調製される、前記特許請求の範囲記載の組成物。
7. ルイス酸触媒源として芳香族ハロニウム塩の混合物が使用される、前記特許請求の範囲記載の組成物。
8. 室温下で流動体の状態にある、前記特許請求の範囲記載の組成物。
9. 自由流動性粉末の状態にある、前記特許請求の範囲記載の組成物。
10. 前記混合物が硬化に先立つて基体に塗布される、後記第19項記載の方法。
11. 前記エポキシ樹脂の硬化が紫外線によつて達成される、前記第10項記載の方法。
12. 前記エポキシ樹脂の硬化が電子ビームによつて達成される、前記第10項記載の方法。
13. 硬化後の前記エポキシ樹脂が引続いて熱処理を施される、後記第19項記載の方法。
14. 前記混合物が有機溶剤の使用によつて基体に塗布される、前記第10項記載の方法。
15. 写真像を形成させるためにマスクが使用される、前記第10項記載の方法。
16. 前記特許請求の範囲記載の組成物で処理された基体から成る製品。
17. ガラス繊維複合体を成す、前記第16項記載の製品。

18

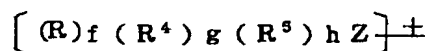
18. 特許請求の範囲記載の組成物を用いた印刷インキ。
19. (1)(A)エポキシ樹脂および(B)放射エネルギーに暴露されるとルイス酸触媒を遊離することによつて前記エポキシ樹脂の硬化を引起し得る有効量の放射線感受性芳香族ハロニウム塩の両成分からなる混合物を調製し、次いで(2)前記混合物を放射エネルギーに暴露して前記エポキシ樹脂の硬化を達成することを特徴とする、エポキシ樹脂の陽イオン重合方法。
20. 式



(式中、MはP、As及びSbから選ばれた元素、Yは



及び



から選ばれた陽イオン、Rは1価の芳香族有機基、R¹は2価の芳香族有機基、R²はアルキル、シクロアルキル及び置換アルキルから選ばれた1価の有機脂肪族基、R³は複素環式又は縮合環式構造を形成する脂肪族基及び芳香族基から選ばれた多価有機基、R⁴はアルキル、アルコキシ、シクロアルキル及びこれ等の置換誘導体から選ばれた1価の有機脂肪族基、R⁵はZと芳香族複素環式又は縮合環式又は縮合環式構造を形成する多価有機基、QはI、Br、Cl等のハロゲン基、Xは硫黄、セレン及びテルから選ばれたVIa属元素、ZはN、P、As、Sb及びBiから選ばれたVa金属元素、aは0または2の整数、bは0又は1の整数、和(a+b)は2又はQの原子価に等しい、cは0又は3の整数、dは0～2の整数、eは0又は1の整数、和(c+d+e)は3又はXの原子価に等しい数、fは0～4の整数、gは0～2の整数、hは0～2の整数、そして和(f+g+h)は4又はZの原子価に等しい数である)で表わされる光重合開始剤。